

TREATMENT OF RUBBER REINFORCING FIBER

Patent Number: JP63126975

Publication date: 1988-05-30

Inventor(s): KOZUKA AKIRA

Applicant(s): ASAHI FIBREGLASS CO

Requested Patent: ■ JP63126975 ←Application
Number: JP19860269797 19861114

Priority Number(s): JP19860269797 19861114

IPC Classification: C08J5/06; C08L9/08; C08L21/02; C08L61/00; D06M13/42; D06M15/19;
D06M15/41; D06M15/693

EC Classification:

Equivalents: JP1627859C, JP2004715B

Abstract

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-126975

⑬ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和63年(1988)5月30日
D 06 M 15/693		6768-4L	
C 08 J 5/06	CEQ	7206-4F	
C 08 L 9/08	LBD	6770-4J	
	LBN	6770-4J	
D 06 M 21/02		6768-4L	
		6768-4L	
		6768-4L	
//(C 08 L 15/41		6768-4L	
9/08			
61:00)			

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ゴム補強用繊維の処理方法

⑯ 特 願 昭61-269797

⑰ 出 願 昭61(1986)11月14日

⑱ 発 明 者 狐 塚 章 茨城県古河市静町5-6

⑲ 出 願 人 旭ファイバーグラス株 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
式会社

⑳ 代 理 人 弁理士 梶村 繁郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ゴム補強用繊維の処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) ビニールピリジーン-スチレン-ブタジエンのターポリマーラテックス、ゴムラテックス及びレゾルシン-ホルムアルデヒドの水溶性縮合物を含む第1液で処理した後、ハロゲン含有ポリマー、イソシアネートを含む第2液で処理することを特徴とするゴム補強用繊維の処理方法。

(2) 第2液は加硫剤を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のゴム補強用繊維の処理方法。

(3) 第2液は鉛化合物を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載のゴム補強用繊維の処理方法。

(4) ゴムラテックスはブタジエンラテックスであることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載のゴム補強用繊維の処理方

法。

(5) ハロゲン含有ポリマーはクロロスルフォニル化ポリエチレンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、第3項又は第4項記載のゴム補強用繊維の処理方法。

(6) 加硫剤はテトラクロロベンゾキノン、p、p'-ジベンゾイルベンゾキノンジオキシム又はp-ベンゾキノンジオキシムであることを特徴とする特許請求の範囲第2項、第3項、第4項、又は第5項記載のゴム補強用繊維の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明はゴムベルト、タイヤ等のゴム製品の補強用に用いるゴム補強用繊維の処理方法に関するものである。

(従来の技術)

ゴムベルト、タイヤ等のゴム製品の強度を増大させる為、ガラス繊維ヤーン等の補強繊維が広く用いられる。

ゴムベルト等のゴム製品は繰返し屈曲応力を受けるため屈曲疲労を生じて性能が低下し、補強材とゴムマトリックスの間に剥離が生じ易い。

このような剥離或は性能の劣化を防止し、十分な補強効果を得るためには、補強繊維とゴムとの馴染み、接着力を大きくする必要があり、このため補強繊維表面に処理剤が塗布される。

処理剤としては各種組成のものが提案されている。

例えばビニルビリジーン-スチレン-ブタジエンのターポリマーラテックス及びレゾルシンとホルマリンの水溶性縮合物を併用した処理剤、或はゴムラテックスを添加した処理剤等各種処理剤が提案されている。(特開昭55-114551号参照)

又ポリイソシアネート、ポリニトロソ芳香族化合物、酸性のハロゲン含有ポリマーを含む処理液も提案されている。(特開昭49-14546号参照)

しかしながらこれらの処理液を使用した処理法

は

(1) 十分な接着力が得られない。

(2) 十分な屈曲強度を有するゴム製品が得難い。

等の欠点を有していた。

近時、自動車用のエンジン附近の温度上昇に伴ない、タイミングベルト用のゴムとしてクロロブレンゴム、クロロスルフォニル化ポリエチレン、水素化ニトリルゴムのような耐熱性のゴムが使用されるようになって来たが、このような耐熱性のゴムは接着性が一般のゴムに比して小さいため上述の欠点は一般のゴムに比し大きくなり易く、工業的に満足すべきゴム補強用繊維の処理方法は知られていなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は従来技術の有していた前述の欠点を解消することを目的とするものである。

[発明の構成]

(問題点を解決するための手段)

本発明は前述の問題点を解決すべくなされたも

3

のであり、ビニルビリジーン-スチレン-ブタジエンのターポリマーラテックス、ゴムラテックス及びレゾルシン-ホルムアルデヒドの水溶性縮合物を含む第1液で処理した後、ハロゲン含有ポリマー、イソシアネートを含む第2液で処理することを特徴とするゴム補強用繊維の処理方法を提供するものである。

次に、本発明を更に具体的に説明する。

先づ第1液に就いて説明する。

ビニルビリジーン-スチレン-ブタジエンのターポリマーラテックス(以下ターポリマーラテックスと呼ぶ)としては、ビニルビリジーン、スチレン、ブタジエンの重量割合が10~20:10~20:60~80のものが特に適当であり、Pyratex(商品名、住友ノーガタック社製)、0650(商品名、日本合成ゴム製)、Nipol 2518FS(商品名、日本ゼオン製)等が好適に使用できる。

ゴムラテックスとしては、ゴム補強繊維用処理剤として使用される比較的低重量度のラテックス、

4

特にブタジエンゴムラテックスが適当である。0700(商品名、日本合成ゴム製)、Niipol LX111(商品名、日本ゼオン製)等が好適に使用できる。

レゾルシン-ホルマリンの水溶性縮合物(以下単に縮合物という)としては、レゾルシンとホルムアルデヒドを水酸化アルカリ、アンモニア、アミンなどのアルカリ性触媒の存在下で反応させて得られるレゾルシンとホルムアルデヒドのオキシメチル基に富んだ水溶性の初期の付加縮合物(レゾール)が好適に使用できる。特にレゾルシンとホルムアルデヒドをモル比で1:0.3~2.5の割合で反応させたものが好ましい。

本発明に第1液においてはターポリマーラテックスとラテックスの合計量(総ラテックスと呼ぶ)に対するラテックスの割合を2.5~50wt%、総ラテックスに対する縮合物の割合を2.5~25wt%の間となるよう三成分を常法に従い均一に混合する。なお上記比率はいずれも固形分としての比率である。

5

6

総ラテックスに対するラテックスの割合があまり大きいと、本発明処理剤で処理された補強繊維の粘着性が過大となり、燃糸工程でトラブルが発生し易く、又耐熱性が低下する。

上記割合があまり小さいと繰返し応力を受けた場合の剝離防止効果が不十分となり、特に高温多湿環境で使用した場合の剝離が生じ易くなる。

総ラテックスに対する縮合物の割合があまり大きいと本発明処理剤で処理した補強繊維が固くなり、屈曲疲労が生じ易くなる。

又この割合があまり小さいと、ゴムマトリックスとの接着力が低下し易い。

上述した混合物（本発明第1液）の濃度即ち処理剤中のターポリマーラテックス、ラテックス、縮合物の合計量の重量%は10～50%好ましくは20～40%とするのが適当である。

濃度があまり小さいと補強繊維への附着が不十分となり、又濃度があまり大きいと安定性が悪くなり、ゲル化し易くなる。

本発明第1液は上述したターポリマーラテック

7

は10～100:100とするのが適当であり、イソシアネートの割合があまり大きいと屈曲疲労性並びに耐熱性が悪化する。又イソシアネートの割合があまり小さいと接着性が低下する。

第2液の濃度（イソシアネートとハロゲン含有ポリマーの合計量の重量%）は3～15wt%好ましくは5～10wt%とするのが適当であり、この濃度があまり大きいと液の粘度が大となり、ムラが出来易くなり、又この濃度があまり小さいと附着量が減少し、充分な効果が得られなくなる。

第2液中には加硫剤を含有せしめることにより、更に接着性を向上させ一層好適な結果をうる事ができる。

加硫剤としてはポリニトロソ芳香族化合物（例えばp-ジニトロソベンゼン）、テトラクロロベンゾキノン、ポリp-ジニトロソベンゼン、p, p'-ジベンゾイル、ベンゾキノンジオキシム、p-ベンゾキノンジオキシムが例示されるが、テトラクロロベンゾキノン、ポリp-ジニトロソベンゼン、p, p'-ジベンゾイルベンゾキノンジ

9

ス、ラテックス、縮合物を必須成分とするものであるが必要に応じ、ラテックスの安定剤、老化防止剤等を添加することもできる。

次に第2液について説明する。

イソシアネートとしては、メチレンジー（フェニルイソシアネート）（MDI）又はトルエンジイソシアネート（TDI）、トリフェニルメタントリイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート等が好適に使用できる。イソシアネート単量体は揮発性が大きいため2量体等の比較的分子長が小さく、反応性に富んだポリイソシアネートが好適に使用できる。好ましい重合度は2～10である。

ハロゲン含有ポリマーとしては塩素化ゴム、クロロブレン、塩素化ポリエチレン、塩素化エチレン-プロピレン共重合体、塩素化ポリ塩化ビニル、クロロスルフォニル化ポリエチレン等が使用できるがクロロスルフォニル化ポリエチレンが特に好適な結果を与える。

イソシアネートとハロゲン含有ポリマーの割合

8

オキシム、p-ベンゾキノンジオキシムが特に好ましい。

第2液中の加硫剤の量は0.3～2wt%、望ましくは0.6～1wt%程度とするのが適当であり、この量があまり少ないと効果が充分でなく、第1液層と第2液層との間の剝離が生じ易くなる。

又この量があまり多いとゴムマトリックスと第2液層との剝離が生じ易くなる。

第2液中には更に、リサージ、マレイン酸鉛、フタル酸鉛のような鉛化合物を加えることもでき、耐水性を向上させる効果を有する。

第2液中の鉛化合物の量は0.5～5wt%、好ましくは1～3wt%とするのが適当である。

本発明の方法によって処理すべき補強繊維に特に限定はないが、ガラス繊維を用いるのが実際である。例えば、太さ9μのガラス繊維に集束剤を附着して200本程度集束したガラス繊維が好適に使用できる。

このような補強繊維を3本引揃え、これに第1液を12～22wt%望ましくは16～20wt%

10

常法に従い塗布する。

第1液を附与後好ましくは充分乾燥させた後、第2液を常法に従い塗布する。第1液の乾燥は200～350℃で行うのが望ましい。

第2液の塗布量は補強繊維に対し0.5～5wt%、望ましくは2～4wt%とするのが適当である。第2液を塗布した後好ましくは120～200℃において乾燥する。

なお、上述の第1液を塗布した補強繊維に2.54cm(1インチ)当り0.5～4.0程度のS、又はZ撚り(下撚り)を与えたものを更に2～13本程度引揃えて2.54cm当り0.5～3.0程度の、下撚りと逆方向の撚り(上撚り)を与えてヤーンとし、これに第2液を塗布するのが望ましい。

本発明処理剤を附与した補強繊維で補強すべきゴムの種類に特に限定はないが、ハイパロン、ニトリルゴム、水素添加ニトリルゴム等が例示でき、極めて好適な結果をうることができ、耐熱性、耐久性の良好なタイミングベルト等の補強ゴム製品が得られる。

11

合物(レゾール)を20wt%含む水溶液を15重量部、水12重量部の混合物に、更に老化防止剤として鯨油の乳化物(鯨油の含有量55wt%)1重量部、アンモニア水(濃度18wt%)を1重量部加えて第1液を得た。

クロロスルフォニル化ポリエチレン(ハイパロン40、商品名、昭和ネオブレン社製)10部、ポリイソシアネート(MR-200、商品名、日本ポリウレタン社製)5部、p,p'-ジベンゾイルベンゾキノンジオキシム2部、トルエンを加えて、濃度10wt%の第2液を得た。

第1液を、9μのガラス繊維を200本集束してなるガラス繊維束3本を引揃え常法に従って附与した。(固型分17wt%)。250℃で1分間乾燥後、このガラス繊維束を2.54cm当り4.0回のZ撚り(下撚り)を与え、更にこの下撚りを与えた繊維束を13本引揃えて2.54cm当り2.1回のS撚り(上撚り)を施したものに第2液を附与した。(固型物3%)これを130℃で1分間乾燥したものを、補強繊維として使用し試験片を作成

13

(作用)

本発明第1液は補強繊維に対する馴染みが良好であり、補強繊維に強固に接着された第1層が形成される。

第2液は補強繊維との接着性は不充分であるが第1液と反応性を有し、第2液により形成された第2層は第1層と一体化され、第2層は第1層を介して補強繊維に強固に接着される。そして第2層はゴムマトリックスと相溶性を有し、ゴムマトリックスと強固に結合し、好適な結果が得られるものと思われる。

(実施例1)

ビニルビリジンを、スチレン及びブタジエンを15:15:70の割合で含有するビニルビリジーン-スチレン-ブタジエンのターポリマーラテックス(Pyratex、商品名、住友ノーガタック社製、ターポリマーの含有量4.1wt%)、65重量部、ブタジエンラテックス(0700、商品名、日本合成ゴム製、ブタジエンの含有量57wt%)、8重量部、レゾルシンとホルムアルデヒドの附加縮

12

した。

ゴムの種類

水素添加ニトリルゴム100重量部に対しカーボンブラック40重量部、亜鉛華5重量部、ステアリン酸1重量部、老化防止剤2重量部、加硫促進剤3重量部、可塑剤5重量部を配合したもの。

試験片1

厚み1mm、幅5mm、長さ300mmのゴムシートの上に上記補強繊維を2本挟んでプレスし、150℃で、20分間加硫

試験片2

厚み3mm、幅25.4mm、長さ100mmのゴムシートの上に上記補強繊維を隙間なく並べ、プレスして、150℃で、20分間加硫

この試験片の引張り強度並びにこの試験片1を120℃のオーブン中に24時間放置後MIT試験機を使用し、屈曲応力を3000回与えた後の試験片1の引張り強度を測定した。

この試験片2並びに100℃の熱水中に1時間放置した後の試験片を、オートグラフ用い、50

14

mm/minの引張り速度で剥離し、接着力を測定した。

上記テスト結果を別表に示す。

(実施例2)

実施例1のゴムに代え、ハイパロン100重量部に対し、カーボンブラック50重量部、MgO10重量部、可塑剤10重量部、老化防止剤1重量部、加硫促進剤2重量部を配合したものを使用し、実施例1と同様なテストを行った結果を別表に示す。

(実施例3, 4)

実施例1, 2の第2液のp-p'ジベンゾイルベンゾキノンジオキシムに代えテトラクロロベンゾキノンを使用し、更にリサーチを2wt%加えた第2液を使用し、実施例1, 2と同様なテストを行った。結果を別表に示す。

(比較例1, 2)

実施例1と同じ第1液を20wt%塗布した補強繊維を用いて、以下実施例1, 2と同様な試験片を作成し、同一のテストを行った。結果を別表に

示す。

(比較例3, 4)

比較例1, 2の第1液に代え、実施例1, 2と同じ第2液を用い、実施例1, 2と同様な試験片を作成し、同一のテストを行った。結果を別表に示す。

15

16

別表

	試験片1 引張り強度 kg		試験片2 剥離強度 kg/25.4mm	
	処理前	処理後	熱処理前	熱処理後
実施例1	210	160	19	16
実施例2	210	162	11	8
実施例3	207	150	20	19
実施例4	208	160	12	12
比較例1	200	90	5	4
比較例2	200	95	3	2
比較例3	190	130	15	13
比較例4	190	135	8	7

17

(発明の効果)

本発明の方法で処理された補強繊維はハイパロン、水素添加ニトロゴム等の耐熱ゴムに対する接着力が大きく、又屈曲強度の大きいゴム製品が得られる。又本発明の処理液はポットライフも30日程度と極めて大きい。

代理人 梅村繁



18